

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100560

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl[®]

C09J 151/04

B32B 15/08

15/18

C09J 201/00

B32B 5/18

類別記号

103

P1

C09J 151/04

B32B 15/08

15/18

C09J 201/00

B32B 5/18

審査請求 未提出 請求項の数1 参照 (全 6 頁) 本件質に近く

(21)出願番号

特願平9-299261

(22)出願日

平成9年(1997)9月26日

(71)出願人

日立化成ポリマー株式会社

東京都千代田区内神田1-13-7

(72)発明者

谷口 郁明

千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリ

マー株式会社野田工場内

(74)代理人

高崎 金六

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】耐ブロッキング性、接着性及び耐水性に優れた、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤を提供する。

【構成】少なくとも1個のビニル芳香族化合物を分子中に含む発泡体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を分子中に含む発泡体ブロックとからなる。ブロック共通合体100重量部に対し、不饱和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子量を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共通合体と、該カルボキシル化変性ブロック共通合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部添加してなることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤。

(2)

特開平11-100560

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1個のビニル芳香族化合物を分子中に含む重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を分子中に含む重合体ブロックとからなる、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体と、改カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部添加してなることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボキシル化変性ブロック共重合体を用いた接着剤であって、折版屋根等に断熱材として用いられるポリオレフィン系発泡体にあらかじめ塗付し、鋼板などと熱接着させるのに適した、耐ブロッキング性、接着性及び耐水性に優れたポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、折版屋根の断熱材として用いられるポリオレフィン系発泡体の接着剤とは、一般的にクロロブレンゴム系接着剤が使用されている。この接着剤は長尺の発泡体に1～10g/m²塗付してから乾燥し、コイル巻状として提供されている。折版屋根の製造に際しては、接着時にカラー鋼板等の鋼板側を100～180°C加熱して、その表面にポリオレフィン系発泡体の接着剤付面を貼合せて、逆続ラミネートされる。その際、従来のクロロブレンゴム系接着剤では、コイル巻にした場合、保管中に背面にブロッキングしてしまう問題や、熱活性での初期接着性に乏しく、100°C以下の低温で貼合せた場合、長い年月で、発泡体とカラー鋼板の間に雨水が浸入し、発泡体とカラー鋼板が剥がれてしまうという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のクロロブレンゴム系接着剤に不足している耐ブロッキング性や低湿活性で貼合せた場合の耐水性を解決し、従来のクロロブレンゴム接着剤に比べて、優れた耐ブロッキング性、低湿活性、耐水性を示す、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】少なくとも1種のビニル芳香族化合物を分子中に含む重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を分子中に含む重合体ブロックとからなる、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体と、改カルボキシル化変

10

性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部添加してなることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤。

【0005】本発明者は、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体を用いた接着剤が、上記目的を達成するためには極めて有効な手段であることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は、カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部用いることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤に関する。

20

【0006】本発明におけるポリオレフィン系発泡体の素材としては、例えば低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等の単体、またはこれらの2種以上の混合物等を用いることができる。上記示すリオレフィン系発泡体は、過酸化物等を用いた化学架橋法により製造されたものであっても良いし、電子線等の放射線架橋法により製造されたものであっても良く、発泡倍率は2～100倍、発泡体厚さは2～10mmの範囲のものである。

29

【0007】本発明における鋼板としては、例えば、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛アルミニ合金メッキ鋼板、塗装金属板、アルミ板、ステンレス鋼板等、折版屋根等に用いられる鋼板を広く使用することができる。

30

【0008】次に本発明におけるカルボキシル化変性ブロック共重合体系接着剤のカルボキシル化変性ブロック共重合体としては、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比が1/9.5～60/40であるブロック共重合体に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位をグラフトしてなるカルボキシル化変性ブロック共重合体である。

39

【0009】ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、ステレン、*α*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-tert-ブチルスチレン等があり、このうち1種または2種以上を用いることができる。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、エチレンブチレン、エチレンプロピレン、1,3-ベンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等があり、このうち1種または2種以上を用いることができる。

40

【0010】改ブロック共重合体の数平均分子量は5,000～1,000,000の範囲で、その分子構造は直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであっても良い。

50

【0011】次にブロック共重合体にグラフトした不飽和ジカルボン酸またはその誘導体についてであるが、これらは、ブロック共重合体100重量部当たり0.05

(3)

特開平11-100560

4

3

～20重量部必要である。付加量が0.05重量部未満では未変性のブロック共重合体とほとんど差異がなく耐水性に効果が見られず、付加量を20重量部以上にしても耐水性はそれ以上向上せず、接着剤が脆くなり必要な接着強さが得られなくなるため、好みしくない。

【0012】上記不飽和ジカルボン酸またはその誘導体の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジクロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビンクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸性水物、エスチル、アミド、ジカルボン酸イミド等があげられる。

【0013】ブロック共重合体に不飽和ジカルボン酸またはその誘導体をグラフトさせる製造方法は、特に限定しないが、一般的にはラジカル発生剤を用いて、ブロック共重合体に不飽和ジカルボン酸またはその誘導体をグラフト反応させる方法や、押出機中でラジカル発生剤を添加せずにメカノラジカル的にブロック共重合体と不飽和ジカルボン酸またはその誘導体とを反応させる方法がある。押出機を使用した反応においては、一般に使用されているゲル化防止剤を使用することが好きしい。

【0014】次に接着剤に配合する接着付与樹脂としては、アルキルフェノール、ノボラックフェノール、レジールフェノール、アルベン変性フェノール等からなるフェノール樹脂類、ロジン及びその誘導体の樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。

【0015】接着付与樹脂の添加量は、カルボキシル化変性ブロック共重合体樹脂100重量部に対して、5～40重量部用いる。これよりも少ない添加量では、本来の効果が得られず、また、これよりも添加量が多いと、接着剤が脆くなり必要な接着強さが得られなくなる。

【0016】ポリオレフィン系発泡体に接着剤を塗付する方法としては、特に限定しないが、接着剤を芳香族系などの溶剤に溶解し、塗付の均一性からロールコーターなどで塗付することが好きしい。また、接着剤の塗付量としては、1～10g/m²、好みしくは3～6g/m²が良い。1g/m²以下では接着性が得られず、逆に10g/m²以上では耐ブロッキング性に悪影響を与えるといった問題が発生し好みしくない。接着剤を塗付した後は、溶剤を乾燥しコイル巻き状などにして提供する。

【0017】このようにして得られた接着剤付きポリオレフィン系発泡体を、加熱した鋼板に接着剤面を貼合せ、折り曲げ成形して鋼板として利用できる。この際、鋼板を加熱する温度は、100℃～180℃が好きしい。100℃以下では接着剤が十分に熱活性せず、180℃以上では発泡体に変形などの悪影響を与えるため、好みしくない。

【0018】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

【0019】(実施例1)スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成工業(株)製タフブレンA)100重量部と無水マレイン酸10重量部、ゲル化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン0.3重量部、フェノチアジン0.3重量部を添加し、5Lのミキサーを用いて均一に混合し、190～280℃でグラフト反応を行い得られた、カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部と、接着付与樹脂としてテルベン変性フェノール樹脂(ヤスハラケミカル(株)製YSポリスターS145)100重量部からなるカルボキシル化変性ブロック共重合体系接着剤を、幅1000mm、長さ100mのポリオレフィン系発泡体上に、ドライ塗付量で5g/m²連続的に塗付してコイル巻とした。またポリオレフィン系発泡体は、厚さ4mm、幅50mm、長さ100mmでの10点平均表面粗さが1.55μm(非接触式表面粗さ計、PERPHO・METER S5Pを用い測定距離1.5mm、測定速度5mm/分で測定した)の架橋発泡ポリエチレン(日立化成工業(株)製ハイエチレン)を用いた。その後この発泡体の接着剤塗付面に、100℃及び140℃に加熱したカラー鋼板(日鉄住友(株)製ハイカラー)を一对のロールを介して加圧(70kgf/m²)ラミネートした。

【0020】(実施例2)実施例1の接着剤において、カルボキシル化変性ブロック共重合体として、スチレン-エチレンブタジエン共重合体(旭化成工業(株)製タフテックG-1650)を100重量部用いて無水マレイン酸10重量部とグラフト反応した以外は、実施例1と同様に行った。

【0021】(実施例3)実施例1の接着剤において、カルボキシル化変性ブロック共重合体として、旭化成工業(株)製タフテックM-1943を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0022】(実施例4)実施例1の接着剤において、カルボキシル化変性ブロック共重合体として、シェルジャパン(株)製クレイトンFG-1901Xを用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0023】(実施例5)実施例1の接着剤において、接着付与樹脂をロジン系樹脂(荒川化学工業(株)製スープアーステルA-115)100重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0024】(比較例1)実施例1の接着剤において、スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成工業(株)製タフブレンA)100重量部と接着付与樹脂としてテルベン変性フェノール樹脂(ヤスハラケミカル(株)製YSポリスターS145)100重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0025】(比較例2)実施例1の接着剤において、接着付与樹脂を用いない(0重量部)以外は実施例1と

(4)

特開平11-100660

5

5

同様に行った。

【0026】(比較例3)接着剤を従来のクロロブレンゴム系接着剤(白立化成ポリマー(株)製ハイポン1420)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0027】上記実施例及び比較例で得られたラミネート品について、耐ブロッキング性及び接着性について試験した結果を表1、2に示す。

【0028】(耐ブロッキング性試験方法)接着剤を塗付した発泡体を幅100mm、長さ100mmに切り出し、接着剤塗付面と発泡体の背面を重ね、10g/cm²の荷重をかけ60°C中に24時間放置した後、はく離レブロッキングの有無を観察した。

【0029】(接着性試験方法)ラミネート品を幅50mm、長さ100mmに切り出し、接着直径及び60°Cの恒温に1週間浸漬した後、発泡体をへらではなくてはく離し接着強さ(20°C雰囲気中、200mm/minの引張り速度にて、90度はく離接着強さを測定した)を測定するとともに、発泡体が破断する状態を目視で観察した。

10

【0030】

【発明の結果】表1、2の結果より、実施例1、2、3、4、5のものは熱活性性、耐水性、耐ブロッキング性の同様においても優れており、本発明品が汎用性の高い、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用接着剤を提供できることがわかる。これに対して比較例1のものはカルボキシル化されていないブロック共重合体を使用しているため、接着性が不充分であり、比較例2のものは、カルボキシル化変性ブロック共重合体系接着剤であるが接着付与樹脂が添加されていないため、接着性が悪く、比較例3のものは従来のクロロブレンゴム系接着剤を使用しているため、耐ブロッキング性、低温活性性が不充分である。

【0031】また本発明の接着剤は、ポリオレフィン系発泡体と鋼板を貼合せる用途として、折版屋根のみならず、壁材、自動車用などにも、幅広く使用することが出来る。

(5)

特開平11-100560

7

8

【図1】

表 1

項目	実施例		実施例		実施例	
	1	2	3	4	5	6
耐熱温度 (°C)	100	140	100	140	100	140
溶アルカリ性試験	○	○	○	○	○	○
接着強さ (kgf / 25mm)	初期 7日後	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)
耐水性 (kgf/25mm)		1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)

表 1-2

項目	実施例		実施例		
	4	5	6	7	
耐熱温度 (°C)	100	140	200	140	
溶アルカリ性試験	○	○	○	○	
接着強さ (kgf / 25mm)	初期 7日後	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)
耐水性 (kgf/25mm)		1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)	1以上 (付着) (付着)

表中の記号 対応：発泡体の母材強度 対応：発泡体と接着の界面強度

○：ブロッキング無し ×：ブロッキング有り

(5)

特開平11-100560

16

【表2】

表 2

項 目	比較例		比較例		比較例	
	1	2	3	4	5	6
融点温度 (°C)	100	140	100	140	200	140
ISO 2813-2777 摩擦系数	○	○	○	×	○	○
接觸強さ 初 指 (kgf/25mm)	0.6 (表面) (界面)	0.6 (表面) (界面)	0.6 (表面) (界面)	3.6 (材端) (材端)	1以上 (表面) (界面)	1以上 (材端) (材端)
250℃ 常温強度 7日後	0.8 (表面) (界面)	0.8 (表面) (界面)	0.8 (表面) (界面)	6.8 (材端) (材端)	1以上 (表面) (界面)	1以上 (材端) (材端)
耐水性 (kgf/25mm)	0.7 (表面) (界面)	0.7 (表面) (界面)	0.7 (表面) (界面)	0.7 (表面) (界面)	0.3 (表面) (界面)	1以上 (材端) (材端)

表中の記号

●: 油脂等の溶解限界

×: 摩擦係数と強度の界面強度

○: ブロッキングなし

×: ブロッキングあり

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08F 287/00

識別記号

F I

C08F 287/00